

DOCKET NO.: 212731US0PCT

#4/V20E
11/28/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hisaki SUMIMURA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/09152

INTERNATIONAL FILING DATE: December 22, 2000

FOR: AQUEOUS CARBON-CONTAINING UNSHAPED REFRACTORIES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	11/367436	24 December 1999
Japan	2000/561	06 January 2000

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP00/09152**.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

22.12.00

EU

JP00/9152

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月24日

REC'D 23 FEB 2001

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第367436号

出 願 人
Applicant(s):

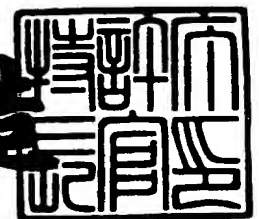
品川白煉瓦株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3004758

【書類名】 特許願
【整理番号】 K20911
【提出日】 平成11年12月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/62
【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式
会社内

【氏名】 難波 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式
会社内

【氏名】 榎木 清隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式
会社内

【氏名】 小松原 清行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目 1 番 7 号 品川白煉瓦株式
会社内

【氏名】 鈴木 武日兎

【特許出願人】

【識別番号】 000001971

【氏名又は名称】 品川白煉瓦株式会社

【代理人】

【識別番号】 100057874

【弁理士】

【氏名又は名称】 會我 道照

【選任した代理人】

【識別番号】 100110423

【弁理士】

【氏名又は名称】 會我 道治

【選任した代理人】

【識別番号】 100071629

【弁理士】

【氏名又は名称】 池谷 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100084010

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 秀利

【選任した代理人】

【識別番号】 100094695

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 憲七

【選任した代理人】

【識別番号】 100087985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福井 宏司

【選任した代理人】

【識別番号】 100077975

【弁理士】

【氏名又は名称】 望月 孜郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000181

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 1 1 - 3 6 7 4 3 6

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素含有水系不定形耐火物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒径 $45\mu\text{m}$ を超える耐火骨材 $50\sim 80$ 重量% 及び粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の微粉 $20\sim 50$ 重量% より構成される耐火原料を含有してなる炭素含有水系不定形耐火物において、前記微粉の $15\sim 60$ 重量% が $\text{pH}7\sim 9$ のカーボンブラック原料であることを特徴とする炭素含有水系不定形耐火物。

【請求項 2】 カーボンブラック原料が揮発分 1.5% 以下である、請求項 1 記載の炭素含有水系不定形耐火物。

【請求項 3】 施工体の乾燥後の見掛気孔率が 13.0% 以下である、請求項 1 または 2 記載の炭素含有水系不定形耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶銑、溶鋼等の各種溶融金属容器の内張り施工や補修に使用される高耐食性の炭素含有水系不定形耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】

溶融金属容器に使用される不定形耐火物には、耐食性に優れることが要求される。そのため溶融金属やスラグに対して抵抗力の高い炭素原料を使用した不定形耐火物が広く利用されている。不定形耐火物に添加される炭素原料としては、土状黒鉛、鱗状黒鉛、コークス、カーボンブラック、ピッチ等が知られている。しかしながら、これら炭素原料は一般に疎水性を示し、水への分散性が乏しいため、不定形耐火物へ多量に添加することが困難となっている。

【0003】

また、特開平 4 - 1 2 0 6 4 号公報には、黒鉛に表面樹脂コートしたものに低発泡性かつ親水性界面活性剤で被覆したことを特徴とする不定形耐火物用表面処理黒鉛並びに黒鉛に表面樹脂コートしたものに低発泡性かつ親水性界面活性剤で被覆した表面処理黒鉛を $1\sim 10$ 重量%、炭化珪素 $5\sim 30$ 重量%、蠟石 $1\sim 2$

0重量%、バインダー1～10重量%および残部がアルミナおよび／またはアルミナーシリカ質材料よりなることを特徴とする溶銑予備処理用不定形耐火物が開示されている。更に、特開平5-194044号公報には、黒鉛質粉体と耐火性化合物粉体から主としてなる組成物であって、黒鉛質粉体が黒鉛粉体の黒鉛粒子の表面に、黒鉛粒子より平均粒径が小さくかつ親水性を有する金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属硼化物および金属から選ばれる1種以上である小粒子が固着されたものであり、組成物中に黒鉛質粉体が炭素量に換算して2～40重量%含まれていることを特徴とする黒鉛含有不定形耐火物用組成物が開示されている。これらの公報に開示されている黒鉛原料は、その表面を処理して親水化させるものであるが、いずれも抜本的な解決に至っていない。また、炭素原料の中でも比較的親水性のあるピッチ原料は、揮発分を多く含むため、多量に添加した場合に緻密で強固な耐火物組織が得られず、その添加量は一般的に少量である。

【0004】

一方、特開昭58-125669号公報には、親水処理と100m μ 以下の超微粒子の除去を行った平均粒径200m μ 以上のカーボンプラックを耐火超微粉として使用した流し込み耐火物が開示されている。また、特開平7-17773号公報には、径が0.02～0.50 μ m程度の粒子径が大きくストラクチャーの発達していない球状カーボンプラックを耐火骨材に0.1～3重量%添加した特定炭素含有不定形耐火物が開示されている。なお、該公報には、前記球状カーボンプラックがサーマル級またはミディアムサーマル、ファインサーマルのようなサーマル法によって製造されたものであることも開示されている。しかしながら、これらの公報に開示されている耐火物は、いずれもカーボンプラックの添加量が少量であり、多量の添加は不定形耐火物の流動性を阻害するとしている。

【0005】

また、特開平8-259340号公報には、主原料として66～95.7wt%のマグネシアと2～20wt%の非晶質カーボンとを含み、それに粒径100 μ m以下の炭化珪素を2～10wt%、粒径100 μ m以下の炭化硼素を0.1～2.0wt%、粒径5 μ m以下のシリカフラワーを0.2～2.0wt%の割合で添加してなる配合体から構成され、さらにその配合体に塩基性乳酸アルミニ

ウムを外率で0.1～1.0wt%、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物アンモニウム塩を外率で0.1～5.0wt%それぞれ添加したことを特徴とするマグネシア-カーボン質キャストブルが開示されている。更に、特開平8-319170号公報には、アルミナ原料60重量%以上、不揮発性の非晶質カーボン粉末からなるカーボン原料2～15重量%、主として η 、 δ 、 χ 、 γ -アルミナからなるアルミナ中間体2～15重量%、炭化珪素粉末2～8重量%、及び炭化硼素粉末0.1～2.0重量%からなることを特徴とする溶融金属用アルミナ・カーボン質不定形耐火物が開示されている。これら公報には、非晶質カーボンとしてカーボンブラックを多量に添加した材料が開示されているが、本発明者らの研究によれば、通常のカーボンブラックでは水系不定形耐火物は実施不可能なものである。

【0006】

更に、特開平10-36177号公報には、カーボンブラック原料を除く炭素質原料5～25重量%、炭化珪素5～50重量%、窒化珪素系原料10～45重量%、フタル酸ジブチル(DBP)吸油量が100(ml/100g)以下のカーボンブラック原料2～15重量%及び耐火原料15～75重量%よりなる粉末部100重量部に、外掛で10～25重量部の炭素含有結合材を含有してなることを特徴とする高炉出鉄口閉塞材が開示されているが、この高炉出鉄口閉塞材はいわゆる非水系不定形耐火物であり、水で混練されている水系不定形耐火物とは全く異なるものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、キャストブル耐火物のような水系不定形耐火物に炭素原料を多量に添加することは従来非常に難しく、高耐用性の炭素含有水系不定形耐火物はほとんど実用化されていないのが実状である。

【0008】

従って、本発明の目的は、耐食性に優れる炭素含有水系不定形耐火物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、炭素含有水系不定形耐火物の特性と、それに添加されるカーボンブラックの表面化学特性について鋭意研究した結果、特定の pH をもつカーボンブラックは耐火原料微粉と同様の親水性を有し、通常の耐火原料の微粉と置き換えても全く流動性が損なわれないことを見出した。そのため、炭素含有水系不定形耐火物の微粉として特定の pH をもつカーボンブラックを特定の割合で添加した場合に、緻密な耐火組織が得られると共に、耐食性が飛躍的に向上することを見出した。

【0010】

即ち、本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、粒径 $45\ \mu\text{m}$ を超える耐火骨材 50～80 重量% 及び粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以下の微粉 20～50 重量% より構成される耐火原料を含有してなる炭素含有水系不定形耐火物において、前記微粉の 15～60 重量% が pH 7～9 のカーボンブラック原料であることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、pH 7～9 のカーボンブラック原料を耐火原料を構成する粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以下の微粉の一部として使用するところに特徴がある。なお、本明細書に記載するカーボンブラック原料の pH は、カーボンブラック原料の試料 10 g に蒸留水 100 ml を加え、10 分間煮沸し、室温まで冷却した後、上澄みを分離して残った泥状物の pH をガラス電極 pH メーターを用いて測定した値である。

【0012】

ところで、従来のカーボンブラックの製造方法は、例えば不完全燃焼原理によるオイルファーネス法、ランプブラック法、チャネル法、ガスファーネス法や、熱分解原理によるアセチレン熱分解法、サーマル法、プラズマ法、部分酸化熱分解法等と多岐にわたっており、得られるカーボンブラックの特性も様々である。一般に、カーボンブラックの基本特性は、①粒子径、②ストラクチャー（1 次粒子の連鎖凝集状態）、③化学的特性の 3 つによって決定されることが知られている。この中で、化学的特性は、化学組成や表面官能基を包含しており、特に、表

面官能基は、粒子表面に露出した多環芳香族層平面のエッジ部に形成されるフェノール、キノン、カルボキシル、ラクトンなどで複雑さを極めている。そのため、カーボンブラックの化学的特性が、炭素含有水系不定形耐火物の流動性に与える影響やそのメカニズムは未だ不明な点が多い。

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、カーボンブラックの表面の化学的特性が炭素含有水系不定形耐火物の流動性に与える影響を詳細に調査した結果、カーボンブラックの pH が炭素含有水系不定形耐火物の流動性に大きく影響しているとの知見を得た。現在、カーボンブラックは pH 2 ～ 11、即ち、酸性からアルカリ性のものまで広く市販されているが、この中で、pH が 7 ～ 9 のものは通常の耐火微粉と同等の親水性を有するため、炭素含有水系不定形耐火物の耐火原料の微粉と置き換えても全く流動性が損なわれない。そのため、このカーボンブラックは炭素含有水系不定形耐火物に多量に添加しても低水分量で施工することが可能で、結果として耐食性に優れる耐火施工体を得ることができる。

【 0 0 1 4 】

また、カーボンブラックの揮発分も化学的特性を示す数値の 1 つであり、現在市販されているカーボンブラックの揮発分は 0.3 ～ 11.0 % 程度である。炭素含有水系不定形耐火物に添加するカーボンブラックの揮発分が多くなれば、加熱と共に得られる耐火施工体の緻密さが損なわれることになり好ましくないことは公知である。しかし、本発明者らは、カーボンブラックの揮発分が少ない程、炭素含有水系不定形耐火物の流動性が優れることを見出した。カーボンブラックの揮発分が少なくなると、カーボンブラックの粒子表面が滑らかになる傾向にあることが影響しているものと推定されるが、この知見のメカニズムは現段階では不明である。

【 0 0 1 5 】

なお、本明細書に記載するカーボンブラック原料の揮発分は下記のようにして測定したものである：

J I S - M - 8 8 1 2 の 4 に準ずる揮発分測定用電気炉を $950 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に保持し、この電気炉中で 3 ～ 5 分間空焼きした内容積 10 ml の落とし蓋付き白金ル

ツボに、 $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で1時間乾燥したカーボンプラック原料の試料を、層の高さが蓋の線から約2 mmの高さになる位置まで充填し、正確に秤量し、これを前記電気炉で7分間加熱し、デシケータ内で室温まで冷却した後、秤量し、減量割合を試料に対する百分率で示したものである。

【0016】

本発明の炭素含有水系不定形耐火物に使用するカーボンプラック原料は、pHが7～9のものであれば、製造履歴や平均粒子径等を特定するものではないが、pHが7未満であったり、9を超えると炭素含有水系不定形耐火物の流動性が低下するために好ましくない。なお、pHが7.5～8.5のカーボンプラック原料がより好ましい。

【0017】

本発明の炭素含有水系不定形耐火物において、耐火原料は粒径 $45\mu\text{m}$ を超える耐火骨材50～80重量%及び粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の微粉20～50重量%より構成される。ここで、粒径 $45\mu\text{m}$ を超える耐火骨材の割合が50重量%未満あるいは80重量%を超えると低水分で十分な流動性が得られないために好ましくない。

【0018】

本発明の炭素含有水系不定形耐火物において、pH7～9のカーボンプラック原料は、粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の微粉の15～60重量%、好ましくは15～50重量%を構成する。カーボンプラック原料の配合割合が前記微粉の15重量%未満であると、耐食性の向上効果が充分でなく、また、60重量%を超えると炭素含有水系不定形耐火物の流動性が低下するために好ましくない。

【0019】

なお、本発明の炭素含有水系不定形耐火物に使用するカーボンプラック原料がpH7～9で、且つ揮発分が1.5%以下であれば、施工体の耐火組織は更に緻密となり、耐食性の向上効果が大きくなる。

【0020】

なお、本発明の炭素含有水系不定形耐火物の施工・乾燥後の施工体の見掛け気孔率は、13%以下であることが好ましい。乾燥後見掛け気孔率が13%以下の

施工体は非常に優れた耐食性を示す。

【0021】

本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、水による混練が可能な水系不定形耐火物であり、レジン等が配合されているいわゆる非水系の不定形耐火物ではない。

【0022】

本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、製鋼用窯炉である高炉樋、溶銑鍋、混銑車、転炉、取鍋、RH、TD等や、各種工業用窯炉に使用可能であり、本発明の炭素含有水系不定形耐火物の耐火原料を構成する粒径 $45\mu\text{m}$ を超える耐火骨材及び粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の微粉としては用途に応じて電融アルミナ、焼結アルミナ、仮焼アルミナ、ボーキサイト、バン土頁岩、カイヤナイト、ムライト、ロー石、珪石、電融スピネル、焼結スピネル、焼結マグネシア、ジルコン、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素鉄、珪素、フェロシリコン、アルミニウム、炭化硼素、粘土、ベントナイト、含水無定形シリカ、無水無定形シリカ等よりなる群から選択された1種または2種以上を併用することができる。

【0023】

また、本発明の炭素含有水系不定形耐火物には、pHが7～9のカーボンブラック原料以外の炭素原料例えば黒鉛、ピッチ等を併用することもできるが、その配合割合は本発明の効果が阻害されない範囲とする。

【0024】

更に、本発明の炭素含有水系不定形耐火物には、結合剤としてアルミナセメント、粘土等の常温硬化性結合剤や珪酸ソーダ等の熱硬化性結合剤を添加することもできる。結合剤の配合割合は、0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%の範囲内である。ここで、結合剤の配合割合が0.1重量%未満であると強度発現が充分でないために好ましくなく、また、20重量%を超えると耐食性が低下するために好ましくない。

【0025】

また、本発明の炭素含有水系不定形耐火物には、必要に応じて通常の流し込み材に用いられる分散剤を使用することもできる。分散剤としては、例えばアルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属フミン酸塩、ナフタ

リンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリカルボン酸ナトリウム等や、これらと同様の効果が得られる物質の 1 種または 2 種以上を使用することができる。分散剤の配合割合は、耐火原料と結合剤の合計量 1 0 0 重量%に対して外掛で 0. 0 0 5 ~ 2 重量%、好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 5 重量%の範囲内である。ここで、分散剤の配合割合が 0. 0 0 5 重量%未満では、添加効果がないために好ましくなく、また、2 重量%を超えると耐食性が低下するために好ましくない。

【0 0 2 6】

なお、本発明の炭素含有水系不定形耐火物の施工水分量は特に限定されるものではなく、慣用の水系不定形耐火物の施工水分量と同様の範囲で施工することができる。

【0 0 2 7】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明の炭素含有水系不定形耐火物を更に説明する。

実施例

以下の表 1 に記載する配合割合にて、本発明品及び比較品の炭素含有水系不定形耐火物を調製した。

【0 0 2 8】

【表 1】

表 1	配合割合 (重量%)	本発明品								比較品					
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
	電融アルミナ骨材 (45 μ m超)	80	80	70	70	70	60	60	50	80	80	70	70	80	80
	アルミナ微粉 (45 μ m以下)	8	4	17	12	7	22	12	17	10	2	20	17	20	8
	SiC微粉 (45 μ m以下)	5	5	5	5	5	5	5	5	5		5	5	5	5
	シリカ微粉 (45 μ m以下)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラックA	4	8	5	10	15	10	20	25		15	2			
	カーボンブラックB												5	12	
	カーボンブラックC														4
	ピッチ (-1mm)									2					
	ハイアルミナセメント (45 μ m以下)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	分散剤 (外掛け重量%)	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1
	粒径45 μ m以下の微粉に対する カーボンブラックの含有量 (重量%)	20	40	16.7	33.3	50	25	50	50	-	75	6.7	16.7	30	20
	添加水分量 (外掛け重量%)	4.6	5.0	4.8	5.5	6.2	6.5	7.0	8.0	6.0	8.9	5.0	7.5	12.0	7.9
	乾燥後見掛け気孔率 (%)	12.9	12.1	11.8	12.0	12.9	13.0	12.5	13.0	15.9	15.5	12.6	17.2	21.8	17.5
	耐食性指数 (-)	55	40	35	38	71	53	58	69	100	129	98	112	149	120

【0029】

表 1 中、カーボンブラック A は pH 8、揮発分 1. 0% のものであり、カーボンブラック B は pH 6、揮発分 2. 0% のものであり、カーボンブラック C は p

H 1 0、揮発分 0. 3 % のものである。

また、乾燥後見掛け気孔率は J I S - R - 2 2 0 5 により測定したものである。

更に、耐食性指数は、侵食剤として銑鉄：高炉スラグ＝ 1 : 1 のものを使用し、温度 1 5 5 0 ℃ で、5 時間にわたり回転ドラム侵食試験を行い、溶損深さを測定し、比較品 1 の溶損深さを 1 0 0 として指数表示したものであり、数値が小さい程耐食性に優れていることを示す。

【 0 0 3 0 】

表 1 に示す結果から明らかなように、本発明の炭素含有水系不定形耐火物は耐食性が大幅に向上していることが判る。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、従来からの耐火物と比較して特定の特性を有するカーボンプラックを用いることにより、炭素原料を多量に添加することが可能となり、耐食性を大幅に向上させることができる。そのため、各種窯炉の内張りに適用すれば、炭素原料の優位点が最大限に発揮され、非常に耐食性に優れるライニングを提供することができる。また、炭素原料は熱膨張率が極めて低いため、本発明の炭素含有水系不定形耐火物は熱スポーリングに対しても強い抵抗力を有する。

また、本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、流し込み施工のみならず、圧送ポンプを使用した湿式吹付け施工にも適用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐食性に優れる炭素含有水系不定形耐火物を提供することにある。

【解決手段】 本発明の炭素含有水系不定形耐火物は、粒径 $45\mu\text{m}$ を超える耐火骨材 $50\sim 80$ 重量% 及び粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の微粉 $20\sim 50$ 重量% より構成

される耐火原料を含有してなる炭素含有水系不定形耐火物において、前記微粉の $15\sim 60$ 重量% が pH $7\sim 9$ のカーボンブラック原料であることを特徴とする

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001971]

1. 変更年月日	1999年12月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区九段北四丁目1番7号
氏 名	品川白煉瓦株式会社